

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-179731

(P2002-179731A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 F 20/16

C 0 8 F 20/16

2 H 0 2 5

22/18

22/18

4 J 0 0 2

22/40

22/40

4 J 1 0 0

32/08

32/08

C 0 8 K 5/00

C 0 8 K 5/00

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-383217(P2000-383217)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(22) 出願日

平成12年12月18日 (2000. 12. 18)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外 1 名)

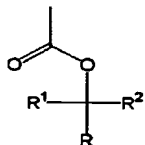
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物、化学増幅レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】 下記一般式 (1) で示される基を有する高分子化合物。

【化 1】



た。従って本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特にF₂エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となりうるもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超L S I 製造用の微細パターン形成材料として好適である。

(式中R¹、R²は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、又はフッ素化されたアルキル基であり、R¹、R²の少なくとも1つはフッ素を含有する。Rは炭素数3～20の少なくとも1つの環により形成される環状アルキル基を示す。)

【効果】 本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度が優れているうえに、エステル側鎖の環状アルキル基の導入によりプラズマエッチング耐性が向上し、それと同時に優れた解像性を有することがわかった。

(2)

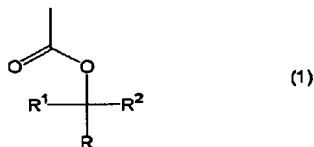
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される基を有する高分子化合物。

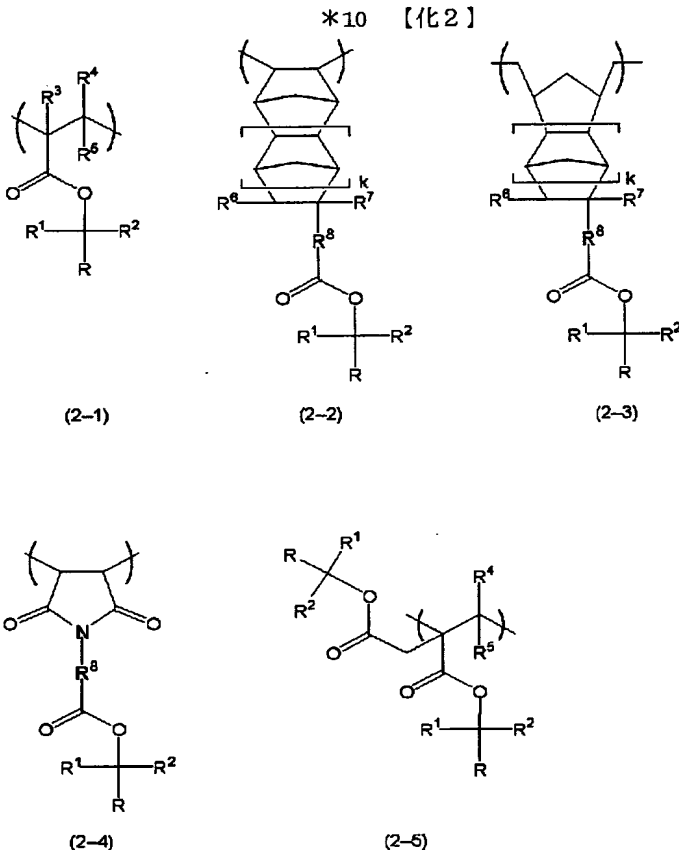
【化1】



* (式中R¹、R²は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、又はフッ素化されたアルキル基であり、R¹、R²の少なくとも1つはフッ素を含有する。Rは炭素数3～20の少なくとも1つの環により形成される環状アルキル基を示す。)

【請求項2】 下記一般式(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(2-5)で示されるいずれかの部分構造を有することを特徴とする請求項1に記載の高分子化合物。

【化2】



(式中R¹、R²は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、又はフッ素化されたアルキル基であり、R¹、R²の少なくとも1つはフッ素を含有する。Rは炭素数3～20の少なくとも1つの環により形成される環状アルキル基を示す。R³～R⁸は水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R⁶及びR⁷は水素原子、メチル基、又はCH₂CO₂R⁹を示す。R⁹は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は置換アルキル基である。R⁸は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。kは0又は1である。)

【請求項3】 請求項1又は2に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項4】 (A) 請求項1又は2に記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項5】 更に塩基性化合物を含有する請求項4記載のレジスト材料。

【請求項6】 更に溶解阻止剤を含有する請求項4又は5記載のレジスト材料。

【請求項7】 (1) 請求項3乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

50 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工技術に適した化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びに化学増幅レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSIの高集積化と高速化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。

【0003】微細化が急速に進歩した背景には投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。レジストの高解像度化及び高感度化に関しては、光照射によって発生する酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料は優れた性能を有するものであり、遠紫外線リソグラフィーにおいて特に主流なレジスト材料になった（特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載）。また、i線（365nm）からKrF（248nm）への短波長化は大きな変革をもたらし、KrFエキシマレーザー用レジスト材料は0.30ミクロンプロセスに始まり、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用へと展開している。更には、0.15ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。

【0004】ArF（193nm）では、デザインルールの微細化を0.13μm以下にすることが期待されているが、ノボラックやポリビニルフェノール系などの従来用いられていた樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。そこで透明性と必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリルやシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された（特開平9-73173号、特開平10-10739号、特開平9-230595号公報、WO97/33198）。

【0005】F₂（157nm）に関しては0.10μm以下の微細化が期待されているが、透明性の確保がますます困難になり、ArF用ベースポリマーであるアクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を有するものは強い吸収を持つことがわかった。また、KrF用ベースポリマーのポリ

ビニルフェノールについては、160nm付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するものの、実用的なレベルにはほど遠いことが判明した。

【0006】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、300nm以下、特にF₂（157nm）、Kr₂（146nm）、KrAr（134nm）、Ar₂（121nm）などの真空紫外光における透過率に優れた化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含む化学増幅レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

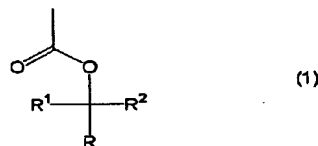
【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、含フッ素アルキル基と環状アルキル基を含むエステル樹脂をベースポリマーとして用いることにより、透明性とドライエッチング耐性を確保できるうえに、酸脱離性も兼ね備えた化学増幅レジスト材料が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0008】即ち、本発明は下記の高分子化合物、化学増幅レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

【I】下記一般式（1）で示される基を有する高分子化合物。

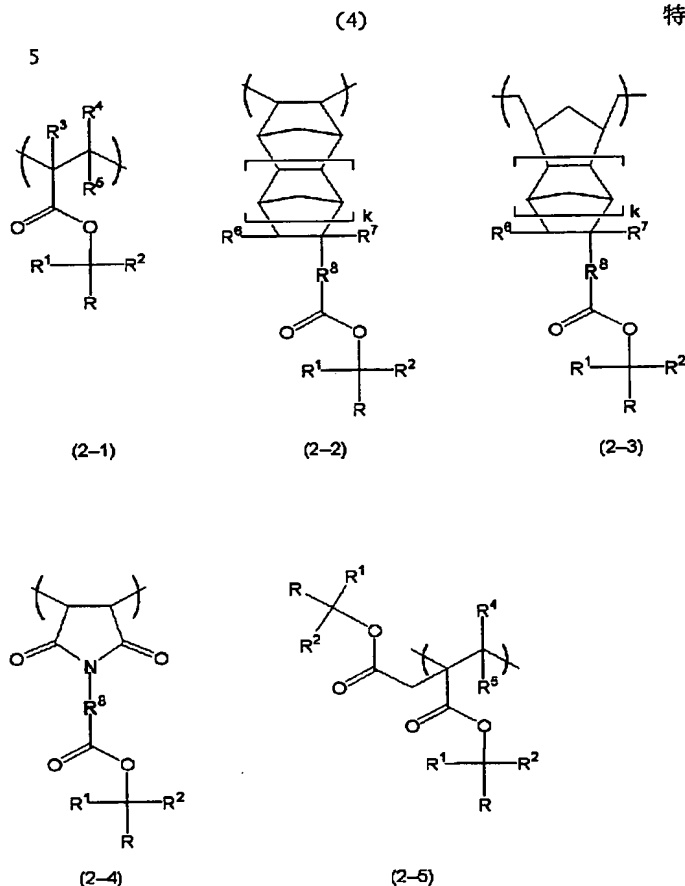
【化3】



（式中R¹、R²は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、又はフッ素化されたアルキル基であり、R¹、R²の少なくとも1つはフッ素を含有する。Rは炭素数3～20の少なくとも1つの環により形成される環状アルキル基を示す。）

【II】下記一般式（2-1）、（2-2）、（2-3）、（2-4）、（2-5）で示されるいずれかの部分構造を有することを特徴とする【I】に記載の高分子化合物。

【化4】



(式中 R^1 、 R^2 は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^1 、 R^2 の少なくとも1つはフッ素を含有する。 R は炭素数3～20の少なくとも1つの環により形成される環状アルキル基を示す。 $R^3 \sim R^5$ は水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^6 及び R^7 は水素原子、メチル基、又は $CH_2CO_2R^9$ を示す。 R^8 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は置換アルキル基である。 R^9 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。 k は0又は1である。)

【III】上記【I】又は【II】に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【IV】(A)上記【I】又は【II】に記載の高分子化合物、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【V】更に塩基性化合物を含有する【IV】記載のレジスト材料。

【VI】更に溶解阻止剤を含有する【IV】又は【V】記載のレジスト材料。

【VII】(1)上記【III】乃至【VI】のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波

長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

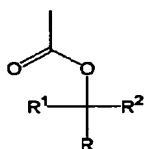
【0009】本発明者の検討によれば、157nm付近の透過率を向上させる方法としては、カルボニル基や炭素-炭素間二重結合の数の低減化も一つの方法と考えられるが、ベースポリマー中へのフッ素原子の導入も透過率向上に大きく寄与することがわかってきた。実際、ポリビニルフェノールの芳香環にフッ素を導入したポリマーは実用的に近い透過率を得ることができた。しかしながら、このベースポリマーは F_2 レーザーのような高エネルギー光の照射によりネガ化が進行することが顕著になり、レジストとしての実用化は難しいことが判明した。これに対し、アクリル系樹脂やノルボルネン誘導体由来の脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物にフッ素を導入したポリマーは、吸収が低く抑えられるうえにネガ化の問題も解決できることがわかった。特に、本発明のようにエステル基にフッ素化アルキル基を導入すると157nm付近での透過率が更に向上すると共に、環状アルキル基の導入によりドライエッチング耐性も著しく改善できる。更には、 β 水素を含有するものについては、酸脱離性も兼ね備えている。

【0010】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明にかかわる高分子化合物は、下記一般式

(1) で示される基を有するものであり、特に下記一般式(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(2-5)で示されるいずれかの繰り返し構造を有するものである。

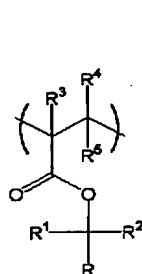
【0011】

【化5】

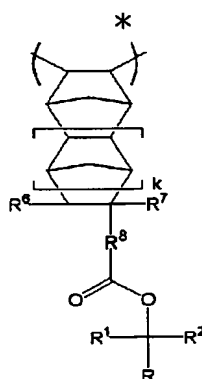


(1)

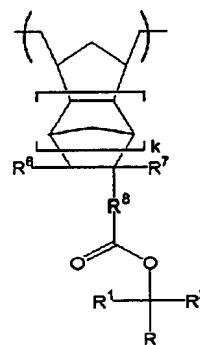
10



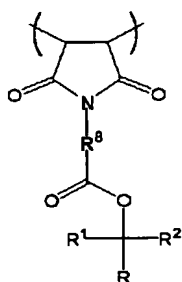
(2-1)



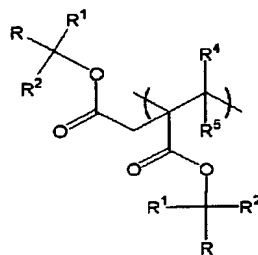
(2-2)



(2-3)



(2-4)



(2-5)

【0013】ここで、式中 R^1 、 R^2 は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^1 、 R^2 の少なくとも1つはフッ素を含有する。 R は炭素数3～20の少なくとも1つの環により形成される環状アルキル基を示す。 $R^3 \sim R^5$ は水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^6 及び R^7 は水素原子、メチル基、又は $CH_2CO_2R^8$ を示す。 R^8 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は置換アルキル基である。 R^9 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。 k は0又

は1である。

【0014】この場合、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基が例示でき、特に炭素数1～12、とりわけ炭素数1～10のものが好ましい。なお、フッ素化されたアルキル基は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであり、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘptaフルオロプロピル基などが挙げられ

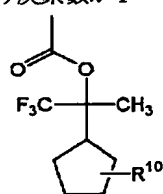
る。また、置換アルキル基としては、上記フッ素化されたアルキル基などが挙げられる。更に、炭素数1~20のアルキレン基、フッ素化されたアルキレン基は、上記炭素数1~20のアルキル基、フッ素化されたアルキル基から水素原子が1個脱離したものが挙げられ、炭素数が1~12、とりわけ炭素数が1~10のものが好まし*

*い。

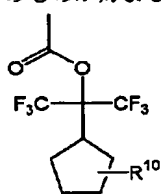
【0015】このような高分子化合物としては、例えば下記(3)~(20)で示される基を有するものが挙げられる。

【0016】

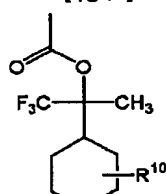
【化7】



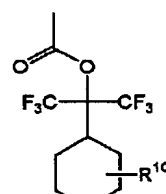
(3)



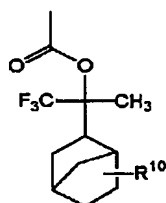
(4)



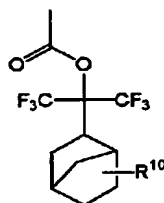
(5)



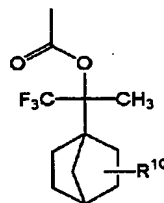
(6)



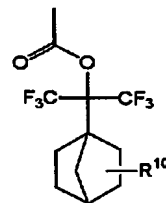
(7)



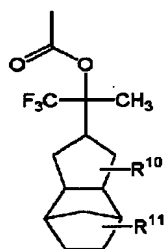
(8)



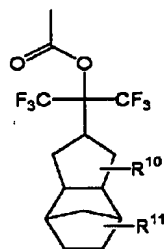
(9)



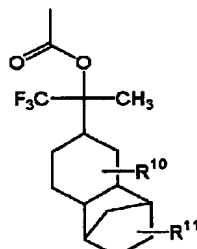
(10)



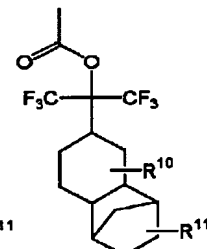
(11)



(12)



(13)



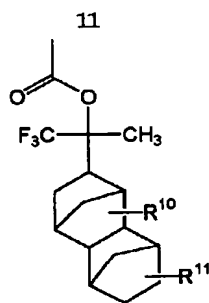
(14)

【0017】

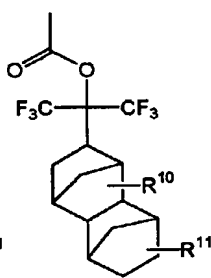
【化8】

(7)

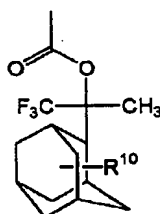
特開2002-179731



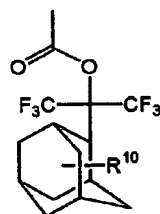
(15)



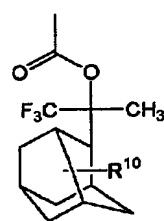
(16)



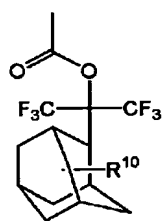
(17)



(18)



(19)



(20)

【0018】 R^{10} 、 R^{11} は水素原子、炭素数1～6のヘテロ原子を含んでもよい1価炭化水素基、又は炭素数1～6のヘテロ原子を介してもよい1価炭化水素基を示す。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、 $-OH$ 、 $-OR'$ (R' はアルキル基、以下同じ)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR'$ 、 $-NR'_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ として含有又は介在することができる。 R^{10} 、 R^{11} としては、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基などを挙げることができ、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。具体的には、メチ

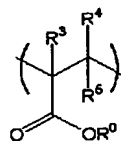
ル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基等を例示できる。

【0019】本発明の高分子化合物の多くは式(1)のユニットだけでも酸脱離性を有するが、酸脱離性を向上させる点から下記繰り返し単位(21-1)～(21-5)を導入することができる。

【0020】

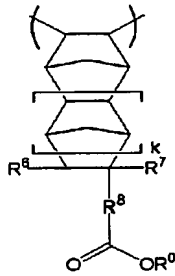
【化9】

13



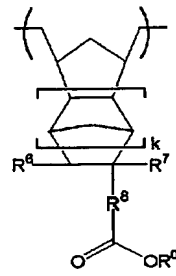
(21-1)

(8)

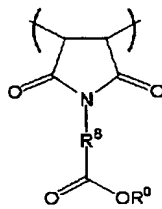


(21-2)

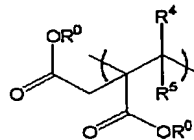
14



(21-3)



(21-4)



(21-5)

【0021】式中、 $R^3 \sim R^8$ 、 k は上記と同じであり、 R^0 は酸不安定基を表す。式(21-1)～(21-5)中の酸不安定基としては種々選定されるが、特に下記式(22)～(24)で示される基等であることが好*

*ましい。

【0022】

【化10】

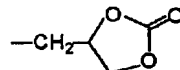
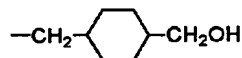
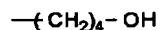


【0023】式(22)における R^{12} は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(23)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチ

ルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル基等が挙げられる。 $a1$ は0～6の整数である。

【0024】式(23)における R^{13} 、 R^{14} は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル

基、*n*-オクチル基等を例示できる。 R^{13} は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基*



【0026】 R^{13} と R^{14} 、 R^{13} と R^{15} 、 R^{14} と R^{15} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0027】上記式(22)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エ

*等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0025】

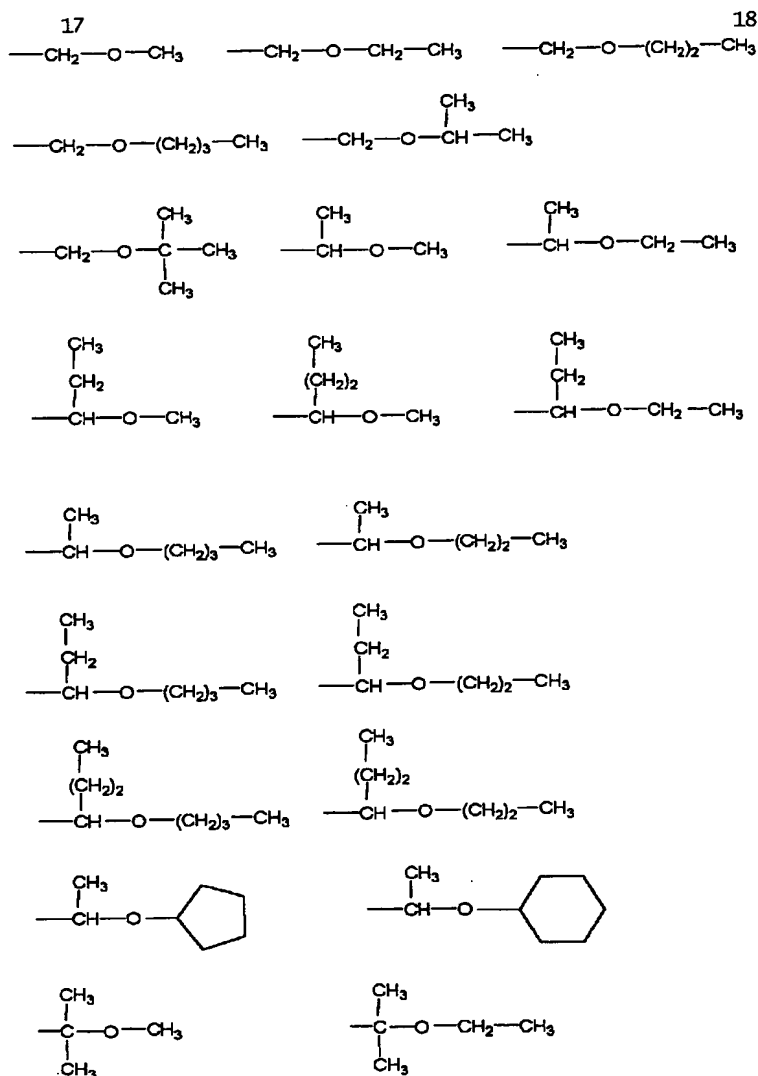
【化11】

チル-2-シクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0028】上記式(23)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0029】

【化12】



【0030】上記式(23)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。式(23)としては、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【0031】次に、式(24)において R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^{16} と R^{17} 、 R^{16} と R^{18} 、 R^{17} と R^{18} とは互いに結合して環を形成してもよい。

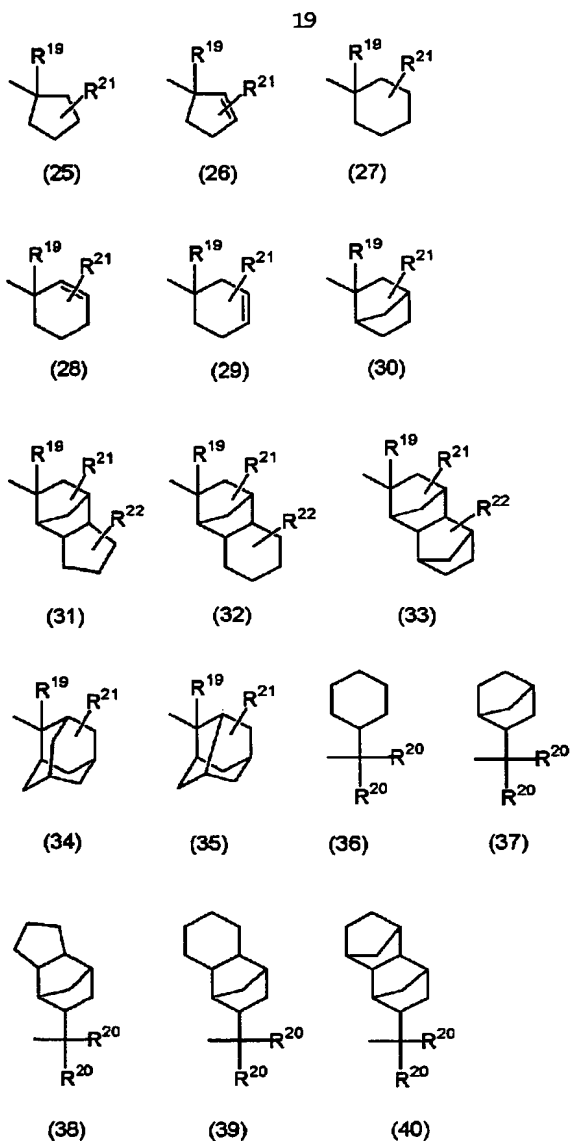
【0032】式(24)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-50

ブチル基等を挙げることができる。

【0033】また、更に式(24)の三級アルキル基としては、下記に示す式(25)~(40)の三級アルキル基を具体的に挙げることもできる。

【0034】

【化13】



10

20

30

【0035】ここで、 R^{19} は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R^{20} は炭素数2～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。

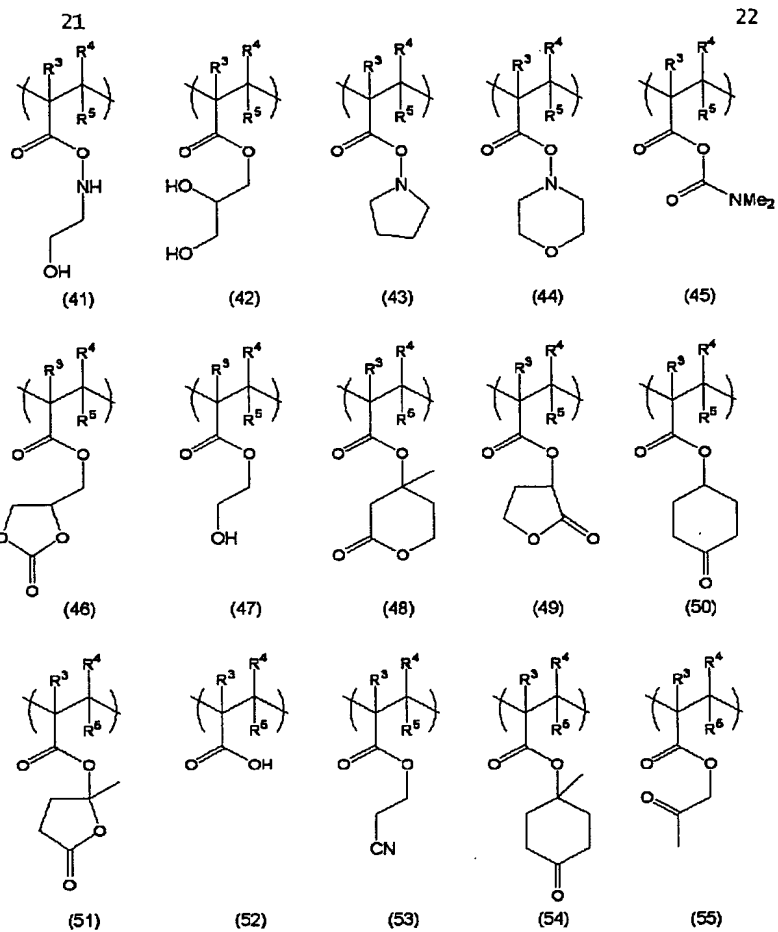
【0036】 R^{21} 、 R^{22} は水素原子、炭素数1～6のヘテロ原子を含んでもよい1価炭化水素基、炭素数1～6のヘテロ原子を介してもよい1価炭化水素基を示す。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、 $-OH$ 、 $-OR'$ (R' はアルキル基、以下同じ)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR'$ 、 $-NR'_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ として含有又は介在することができる。 R^{21} 、 R^{22} としては、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基などを挙げることができ、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。具体的には、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基等を例示できる。

【0037】本発明の高分子化合物は上記単位に加えて、密着性を向上させる点から下記繰り返し単位(41)～(76)を導入することができる。

【0038】

【化14】

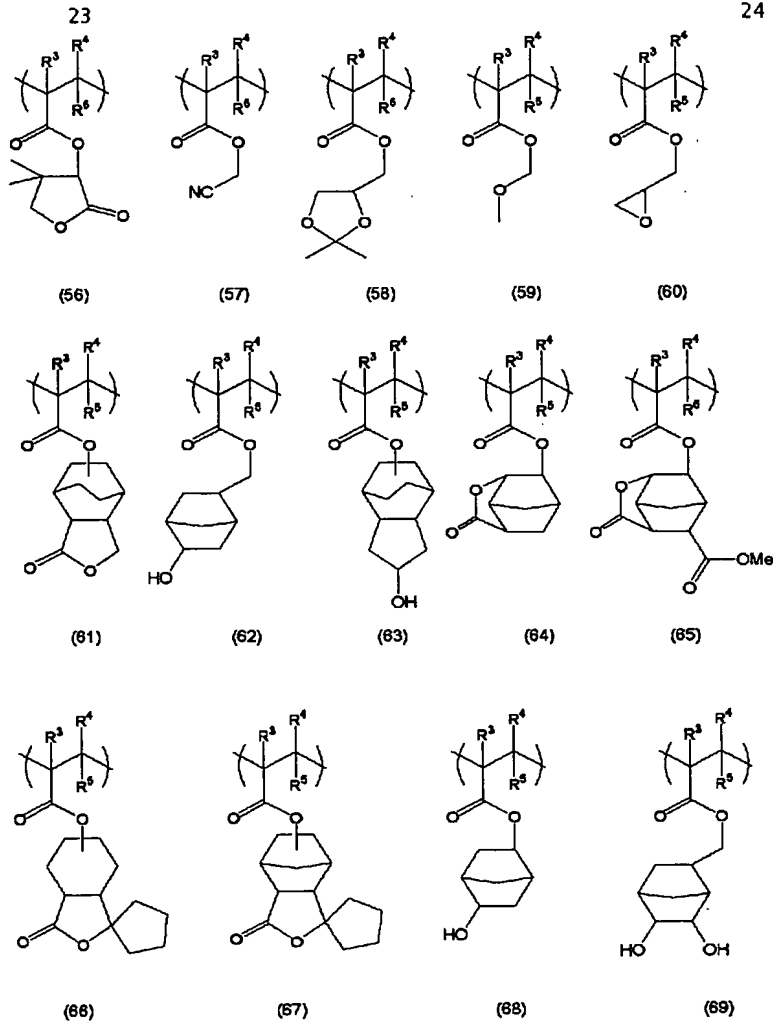
(12)



[0039]

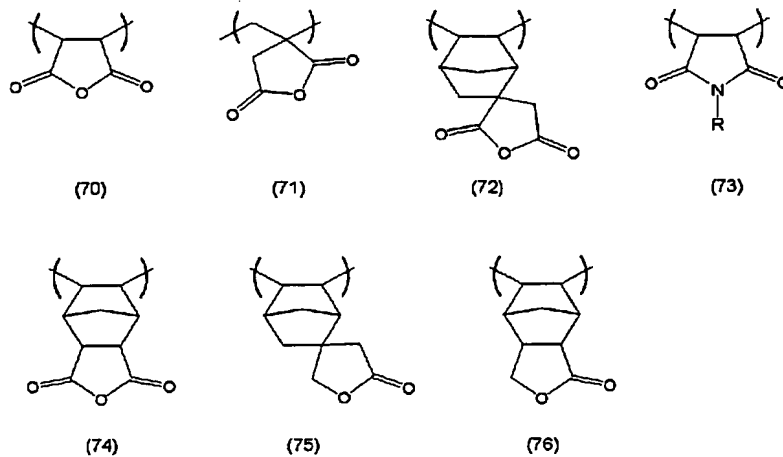
[化15]

(13)



【0040】

* * 【化16】



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 は水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。また、Meはメチル基である。)

【0041】本発明の高分子化合物を合成する場合、上 50

記式(1)の基を有する炭素-炭素二重結合を持つモノマー、特に(2-1)～(2-5)の単位を与えるモノマー、更に必要により(21-1)～(21-5)の単位を与えるモノマー及び(41)～(76)の単位を与えるモノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合

によっては加熱又は冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤（又は触媒）の種類、開始の方法（光、熱、放射線、プラズマなど）、重合条件（温度、圧力、濃度、溶媒、添加物）などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBNなどのラジカルによって重合が開始されるラジカル重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合（アニオン重合）などが一般的である。これらの重合はその常法に従って行うことができる。

【0042】ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例として2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)などのアゾ系化合物、t-ブチルパーオキシビバレート、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシラウレートなどの過酸化物系化合物、また水溶性開始剤としては過硫酸カリウムのような過硫酸塩、過酸化水素あるいはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムのような還元剤との組み合わせからなるレドックス、更にはこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硝酸銀等を共存させた系等の無機系開始剤、又はジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド、モノコハク酸パーオキシドのような二塩基酸化合物、アゾビスイソブチルアミジン二塩基酸塩等の有機系開始剤が例示される。重合開始剤の使用量は、種類、重合反応条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は重合させるべき単量体全量に対して0.001~5重量%、特に0.01~1重量%が採用される。

【0043】また、重合反応においては、重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては、重合反応を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸n-ブチルなどのエステル系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、トルエン、キシレン、シクロヘキサンなどの脂肪族又は芳香族炭化水素系、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤が使用できる。これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。またドデシルメルカプタンのような公知の分子量調整剤を併用してもよい。

【0044】重合反応の反応温度は重合開始剤の種類あるいは溶媒の沸点により適宜変更され、通常は20~200℃が好ましく、特に50~140℃が好ましい。かかる重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。

【0045】このようにして得られる本発明にかかる重合体の溶液又は分散液から、媒質である有機溶媒又は水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用で

きるが、例を挙げれば再沈澱濾過又は減圧下での加熱留出等の方法がある。

【0046】なお、上記高分子化合物の重量平均分子量は1,000~1,000,000、特に2,000~100,000とすることが望ましい。

【0047】本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅型、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として使用することができる。

【0048】従って、本発明は、(A)上記高分子化合物（ベース樹脂）、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。

【0049】この場合、これらレジスト材料に、更に(D)塩基性化合物、(E)溶解阻止剤を配合してもよい。

【0050】ここで、本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ヒルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられる。

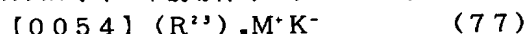
【0051】また、フッ素化された有機溶媒も用いることができる。具体的に例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2, 3-ジフルオロアニソール、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、5, 8-ジフルオロ-1, 4-ベンゾジオキサン、2, 3-ジフルオロベンジルアルコール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、2', 4'-ジフルオロプロピオフェノン、2, 4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘブタフルオロブチレート、エチルヘブタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル

-2-メチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテ
 ート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペン
 タフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロ
 ビニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエー
 ト、エチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテ
 ート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エ
 チル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、エチル
 トリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオ
 ロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロビルベ
 ート、S-エチルトリフルオロアセテート、フルオロシク
 ロヘキサン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフル
 オロ-1-ブタノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-
 ヘプタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタン
 ジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ
 ペンタン-2, 4-ジオン、3, 3, 4, 4, 5, 5,
 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール、3, 3, 4,
 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、イ
 ソプロピル4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテ
 ート、メチルパーフルオロデカノエート、メチルパーフル
 オロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチ
 ルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオク
 タノエート、メチル-2, 3, 3, 3-テトラフルオロ
 プロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテ
 ート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1, 1,
 1, 2, 2, 6, 6, 6-オクタフルオロ-2, 4-ヘ
 キサンジオン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オク
 タフルオロ-1-ペンタノール、1H, 1H, 2H, 2
 H-パーフルオロ-1-デカノール、パーフルオロ
 (2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサノアニオニッ
 ク)酸メチルエステル、2H-パーフルオロ-5-メチ
 ル-3, 6-ジオキサノナン、1H, 1H, 2H, 3
 H, 3H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール、1
 H, 1H, 9H-パーフルオロ-1-ノナノール、1
 H, 1H-パーフルオロオクタノール、1H, 1H, 2
 H, 2H-パーフルオロオクタノール、2H-パーフル
 オロ-5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6,
 9, 12, 15-ペンタオキサオクタデカン、パーフル
 オロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミ
 ン、パーフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6,
 9-トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフルオ
 ロトリベンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミ
 ン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロウン
 デカン-1, 2-ジオール、トルフルオロブタノール
 1, 1, 1-トリフルオロ-5-メチル-2, 4-ヘ
 キサンジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパ
 ノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、
 1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、
 パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオ
 ロ(ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロデカリ
 ン、パーフルオロ(1, 2-ジメチルシクロヘキサ

ン)、パーフルオロ(1, 3-ジメチルシクロヘキサ
 ン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテ
 ルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルト
 リフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸
 ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチ
 ル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコ
 ールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブ
 チル、1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチル-
 2, 4-ヘキサノジオンなどが挙げられる。

【0052】これらの溶媒は1種を単独で又は2種以上
 を混合して使用することもできるが、これらに限定され
 るものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中
 でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れてい
 るジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ
 -2-プロパノールその他、安全溶剤であるプロピレング
 リコールモノメチルアセテート及びその混合溶剤が好ま
 しく使用される。

【0053】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般
 式(77)のオニウム塩、式(78)のジアゾメタン誘
 導体、式(79)のグリオキシム誘導体、β-ケトスル
 ホン酸誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスル
 ホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイ
 ルスルホネート誘導体等が挙げられる。



(但し、式中 R^{23} はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、
 分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~20のアリー
 ル基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示し、 M^+
 はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性
 対向イオンを表し、 m は2又は3である。)

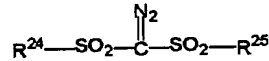
【0055】 R^{23} のアルキル基としては、メチル基、エ
 チル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、2-オキ
 ソシクロペンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基
 等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、 p -
 メトキシフェニル基、 m -メトキシフェニル基、 o -
 メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、 p -ter
 t-ブトキシフェニル基、 m -ter t-ブトキシフェ
 ニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル
 基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エ
 チルフェニル基、4-ter t-ブチルフェニル基、4-
 ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキル
 フェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベン
 ジル基、フェネチル基等が挙げられる。 K^- の非求核性
 対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハ
 ライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオ
 ロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネ
 ート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ペ
 ンゼンスルホネート、4-フルオロペンゼンスルホネ
 ート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロペンゼンスル
 ホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタ
 ンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられ

る。

【0056】

*【化17】

*



(78)

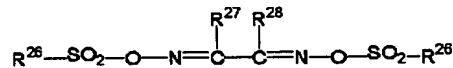
(但し、 R^{24} 、 R^{25} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。)

【0057】 R^{24} 、 R^{25} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、

※基、*p*-tert-ブトキシフェニル基、*m*-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0058】

【化18】



(79)

(但し、式中、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。 R^{27} 、 R^{28} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{27} 、 R^{28} はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【0059】 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{24} 、 R^{25} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{27} 、 R^{28} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0060】酸発生剤として具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸

(*p*-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(*p*-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(*p*-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ビス(*p*-tert-ブトキシフェ

ニル)フェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス(*p*-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボルニル)メチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキシシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*

-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピ
 ルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスル
 ホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホ
 ニル) ジアゾメタン、ビス (n-アミルスルホニル) ジ
 アゾメタン、ビス (イソアミルスルホニル) ジアゾメ
 タン、ビス (sec-アミルスルホニル) ジアゾメタン、
 ビス (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-
 シクロヘキシルスルホニル-1- (tert-ブチル
 スルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスル
 ホニル-1- (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタ
 ン、1-tert-アミルスルホニル-1- (tert-
 ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘
 導体、ビス-O- (p-トルエンスルホニル) - α -ジ
 メチルグリオキシム、ビス-O- (p-トルエンスルホ
 ニル) - α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O- (p-
 トルエンスルホニル) - α -ジシクロヘキシルグリ
 オキシム、ビス-O- (p-トルエンスルホニル) -2,
 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O- (p-
 トルエンスルホニル) -2-メチル-3, 4-ペンタンジ
 オングリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホニ
 ル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (n-
 ブタンスルホニル) - α -ジフェニルグリオキシム、ビス
 -O- (n-ブタンスルホニル) - α -ジシクロヘキ
 シルグリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホニル)
 -2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-
 (n-ブタンスルホニル) -2-メチル-3, 4-ペン
 タンジオングリオキシム、ビス-O- (メタンスルホ
 ニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (トリ
 フルオロメタンスルホニル) - α -ジメチルグリ
 オキシム、ビス-O- (1, 1, 1-トリフルオロエタ
 ンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (t
 ert-ブタンスルホニル) - α -ジメチルグリ
 オキシム、ビス-O- (パーフルオロオクタ
 ンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (シ
 クロヘキサ
 ンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-
 (ベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリ
 オキシム、ビス-O- (p-フルオロベンゼ
 ンスルホニル) - α -ジメチルグリ
 オキシム、ビス-O- (p-tert-
 ブチルベンゼンスルホニル) - α -ジメチル
 グリオキシム、ビス-O- (キシレンスルホ
 ニル) - α -ジメチルグリ
 オキシム、ビス-O- (カンファースルホ
 ニル) - α -ジメチルグリ
 オキシム等のグリ
 オキシム誘導体、
 2- (シクロヘキシルカルボニル-2- (p-トル
 エンスルホニル) プロパン、2-イソプロ
 ピルカルボニル-2- (p-トル
 エンスルホニル) プロパン等の β -ケ
 ト
 スルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシ
 クロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導
 体、p-トルエン
 スルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トル
 エンスル
 10

ニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (トリフル
 オロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-
 トリス (p-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等の
 スルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イル-トリ
 フレート、フタルイミド-イル-トリシレート、5-ノ
 ルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-トリフ
 レート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミ
 ド-イル-トリシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジ
 カルボキシイミド-イル-N-ブチルトリフレスルホ
 ネート等のイミド-イルスルホネート誘導体などが挙げら
 れるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニル
 スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p-tert-
 ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリ
 フルオロメタンスルホン酸トリス (p-tert-ブ
 トキシフェニル) スルホニウム、p-トルエンスル
 10

酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン
 酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスル
 ホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-
 ブトキシフェニル) スルホニウム、トリフルオロメ
 20

タンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフル
 オロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オ
 キソシ
 クロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメ
 タンスル
 30

ホン酸 (2-ノルボニル) メチル (2-オキソシクロ
 ヘキシル) スルホニウム、1, 2'-ナフチルカルボ
 ニル
 メチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等の
 オ
 ニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメ
 40

タン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメ
 タン、ビス
 (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス
 (n-
 ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソ
 50

ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-
 ブチルスル
 ホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスル
 ホニル) ジ
 アゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジ
 アゾメ
 タン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジア
 ゾメ
 タン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O- (p-
 トル
 エンスルホニル) - α -ジメチルグリ
 オキシ
 ム、ビス-O- (n-ブタンスルホニル) - α -
 ジメ
 チルグリ
 オキシム等のグリ
 オキシム誘導体が好ましく用いられる。
 なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組
 み
 合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性
 向上
 効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリ
 オキシ
 ム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組
 み
 合わせる
 ことによりプロファイルの微調整を行うことが可能
 であ
 る。
 【0061】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部
 (重量部、以下同様) に対して0.2~15部が好ま
 しく、0.2部より少ないと露光時の酸発生量が少
 なく、
 感度及び解像性が悪い場合があり、15部より多い
 と透
 明性が低くなり解像性が低下する場合がある。
 【0062】(D) 成分の塩基性化合物は、酸発生剤
 より
 発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速
 度
 を

抑制することができる化合物が適している。このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる（特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載）。

【0063】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0064】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0065】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミ

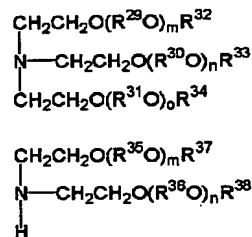
ン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、*N,N*-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（*p*-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2*H*-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、*N*-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、*N*-メチルピロリジン、ピロリジノン、*N*-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビリジン誘導体（例えばビリジン、メチルビリジン、エチルビリジン、プロピルビリジン、ブチルビリジン、4-(1-ブチルベンチル)ビリジン、ジメチルビリジン、トリメチルビリジン、トリエチルビリジン、フェニルビリジン、3-メチル-2-フェニルビリジン、4-*tert*-ブチルビリジン、ジフェニルビリジン、ベンジルビリジン、メトキシビリジン、ブトキシビリジン、ジメトキシビリジン、1-メチル-2-ビリドン、4-ピロリジノビリジン、1-メチル-4-フェニルビリジン、2-(1-エチルプロピル)ビリジン、アミノビリジン、ジメチルアミノビリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ビペリジン誘導体、ビペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1*H*-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0066】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン

酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒ

10

*20



(80)

(81)

（式中、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 R^{32} と R^{33} 、 R^{32} と R^{34} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{32} と R^{35} と R^{36} 、 R^{37} と R^{38} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 n 、 o 、 p はそれぞれ0~20の整数である。但し、 n 、 o 、 $p=0$ のとき、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{35} 、 R^{36} は水素原子を含まない。）

【0069】ここで、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{35} 、 R^{36} のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0070】また、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{37} 、 R^{38} のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピ

*ドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイイミド等が例示される。【0067】更に、下記一般式(80)及び(81)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0068】

【化19】

ル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0071】更に、 R^{32} と R^{33} 、 R^{32} と R^{34} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{32} と R^{35} と R^{36} 、 R^{37} と R^{38} が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0072】 n 、 o 、 p はそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0073】上記(80)、(81)の化合物として具体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-

50

ヒドロキシエトキシ) エトキシ) エチル] アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザピシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザピシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザピシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラウン-5, 1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ビリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)メチル]エチル]アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0074】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は前ベース樹脂100部に対して0.01~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.01部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、2部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

【0075】次に、溶解阻止剤としては、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に2,500以下の低分子量フェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げることができる。酸不安定基としては本発明に挙げられるフッ素を含むものであってもよいが、従来のフッ素を含まないものでもよい。

【0076】分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4,4'-[(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール]2,2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'-ジフルオロ[(1,1'-ビフェニル)4,4'-ジオール]、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2,2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4,4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2-フルオロ

フェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2,6-ジフルオロフェノール]、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,4-ビス[(3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、式(2)~(24)と同様のものが挙げられる。

【0077】好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)プロパン、2,2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4,4-ビス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、トリス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-テトラヒ

ドフロラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1,1,2-トリス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(2'-テトラヒドロフロラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸1,1-ト-ブチルエステル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサカルボン酸-ト-ブチルエステル、デカヒドロナフタレン-2,6-ジカルボン酸-ト-ブチルエステル、コール酸-ト-ブチルエステル、デオキシコール酸-ト-ブチルエステル、アダマンタンカルボン酸-ト-ブチルエステル、アダマンタン酢酸-ト-ブチルエステル、[1,1'-ビスシクロヘキシル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸テトラ-ト-ブチルエステル]等が挙げられる。

【0078】本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0079】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0080】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」(大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙

げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0081】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。例えばシリコンウエハー等の基板の上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.1~1.0 μ mとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、10秒~5分間、好ましくは80~130℃、30秒~3分間ポストエクスポージャベーク(PEB)する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬(dip)法、バドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、157nmのF₂、146nmのKr₂、134nmのKrAr、121nmのAr₂などのエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0082】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度が優れているうえに、エステル側鎖の環状アルキル基の導入によりプラズマエッチング耐性が向上し、それと同時に優れた解像性を有することがわかった。従って本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特にF₂エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となりうるもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0083】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

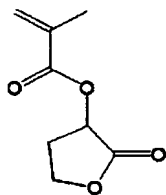
【0084】[合成例1]メタクリル酸{(2-シクロヘキシル)ヘキサフルオロイソプロピル}と下記モノマー1との共重合(1:1)

500mlのフラスコ中でメタクリル酸{(2-シクロヘキシル)ヘキサフルオロイソプロピル}13.0gと下記モノマー1の7.0gをトルエン100mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN 0.54gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0085】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン5L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた14.0gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が8500g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.67の重合体であることが確認できた。本ポリマーは、¹H-NMRの測定結果より、メタクリル酸{(2-シクロヘキシル)ヘキサフルオロイソプロピル}とモノマー1が49:51の組成比で含まれていることがわかった。

【0086】

【化20】



モノマー1

【0087】[合成例2]メタクリル酸{2-(2-ノルボルニル)ヘキサフルオロイソプロピル}とモノマー1の共重合(1:1)

500mlのフラスコ中でメタクリル酸{2-(2-ノルボルニル)ヘキサフルオロイソプロピル}13.2gとモノマー1の6.8gをトルエン100mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN 0.53gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0088】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン5L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた14.3gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が8,900g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.76の重合体であることが確認できた。本ポリマーは、¹H-NMRの測定結果より、メタクリル酸{2-(2-ノルボルニル)ヘキサフルオロイソプロピル}とモノ

マー1が49:51の組成比で含まれていることがわかった。

【0089】[合成例3]メタクリル酸{2-(2-アダマンチル)ヘキサフルオロイソプロピル}とモノマー1の共重合(1:1)

500mlのフラスコ中でメタクリル酸{2-(2-アダマンチル)ヘキサフルオロイソプロピル}13.7gとモノマー1の6.3gをトルエン100mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN 0.49gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0090】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン5L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた14.7gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が9,200g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.67の重合体であることが確認できた。本ポリマーは、¹H-NMRの測定結果より、メタクリル酸{2-(2-アダマンチル)ヘキサフルオロイソプロピル}とモノマー1が49:51の組成比で含まれていることがわかった。

【0091】[実験例]次に、上記ポリマーの透過率を下記の方法で測定した。その結果を表1に示す。得られたポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)10gに十分に溶解させ、0.2μmのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。

【0092】比較例用ポリマー1として、分子量10,000、分散度(Mw/Mn)1.10の単分散ポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子の30%をテトラヒドロピラニル基で置換したポリマーを合成し、透過率比較例ポリマー1とした。分子量15,000、分散度1.7のポリメチルメタクリレートと比較例用ポリマー2とした。メタ/バラ比40/60で分子量9,000、分散度2.5のノボラックポリマーを比較例用ポリマー3とした。

【0093】ポリマー溶液をMgF₂基板にスピンコーティング、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ100nmのポリマー層をMgF₂基板上に作成した。真空紫外光度計(日本分光製、VUV200S)を用いて248nm、193nm、157nmにおける透過率を測定した。

【0094】

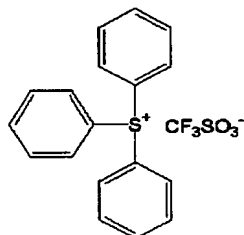
【表1】

ポリマー	透過率(%) 248nm	透過率(%) 193nm	透過率(%) 157nm
合成例1ポリマー	93	90	45
合成例2ポリマー	92	90	42
合成例3ポリマー	92	90	39
比較例用1ポリマー	90	5	15
比較例用2ポリマー	91	80	12
比較例用3ポリマー	82	6	17

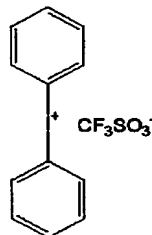
【0095】〔実施例、比較例〕上記ポリマー及び下記
に示す成分を表2に示す量で用いて常法によりレジスト
液を調製した。

*【0096】
〔化21〕

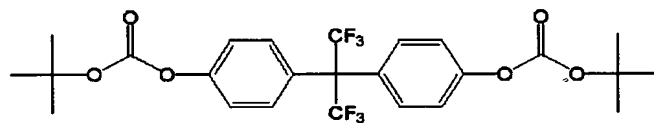
*10



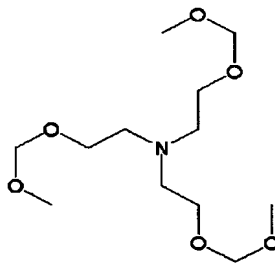
PAG1



PAG2



DRI



TMMEA

【0097】次に、得られたレジスト液を、シリコンウ
エハーにDUV-30（日産化学製）を55nmの膜厚
で成膜して、KrF光（248nm）で反射率を1%以
下に抑えた基板の上にスピコートし、ホットブ
レートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジストの
厚みを300nmの厚さにした。

【0098】これをエキシマレーザーステッパー（ニコ
ン社、NSR-2005EX8A、NA-0.5、σ
0.7通常照明）を用いて、4mm角の露光面積で露光

量を変えながらステッピング露光し、露光後直ちに11
0℃で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルア
ンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行っ
て、露光量と残膜率の関係を求めた。膜厚が0になった
露光量をE_{th}として、レジストの感度を求めた。結果
を表2に示す。

【0099】

【表2】

ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基 (重量部)	溶解阻止剤 (重量部)	溶媒 (重量部)	Eth 感度 (mJ/cm ²)
合成例1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	25
合成例2 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	20
合成例3 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	28
合成例1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	DRI (10)	PGMEA (1,000)	22
合成例1 (100)	PAG2 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	12
合成例1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	23
合成例1 (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.2)	-	PGMEA (1,000)	25

【0100】表1、2の結果より、F₂ (157nm) の波長においても十分な透明性を確保でき、KrFの露*

* 光において、露光量の増大に従って膜厚が減少し、ポジ型レジストの特性を示すことがわかった。

【手続補正書】

【提出日】平成13年11月13日(2001. 11. 13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、300nm以下、特にF₂ (157nm)、Kr₂ (146nm)、KrAr (134nm)、Ar₂ (126nm)などの真空紫外光における透過率に優れた化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含む化学増幅レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的にする。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正内容】

【0081】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。例えばシリコンウェハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.1~1.0*

※ μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間ブリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかけ、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、10秒~5分間、好ましくは80~130℃、30秒~3分間ポストエクスポージャベーク(PEB)する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬(dip)法、バドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、157nmのF₂、146nmのKr₂、134nmのKrAr、126nmのAr₂などのエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テーマコード(参考)

C08L 33/06

C08L 33/06

35/02

35/02

G03F 7/039

601

G03F 7/039

601

H O 1 L 21/027

- (72)発明者 原田 裕次
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内
- (72)発明者 渡辺 淳
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内
- (72)発明者 畠山 潤
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内
- (72)発明者 河合 義夫
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内
- (72)発明者 笹子 勝
大阪府高槻市幸町1番1号
- (72)発明者 遠藤 政孝
大阪府高槻市幸町1番1号
- (72)発明者 岸村 眞治
大阪府高槻市幸町1番1号
- (72)発明者 大谷 充孝
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内
- (72)発明者 宮澤 覚
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

H O 1 L 21/30

5 0 2 R

- (72)発明者 堤 憲太郎
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内
- (72)発明者 前田 一彦
東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
セントラル硝子株式会社内
- Fターム(参考) 2H025 AA09 AB16 AC04 AC06 AD03
BE00 BE07 BE10 BF02 BF11
BG00 CB43 CC03 CC20 FA17
4J002 BG041 BG051 BG071 EB116
EB146 EJ038 EJ058 EJ068
EN027 EN067 EN107 EN117
EU137 EV216 EV296 GP03
4J100 AL08P AL08T AL46S AM21T
AM47R AR09Q BA02Q BA02R
BA02S BA03Q BA03R BA03S
BA03T BA16H BA20Q BA20R
BA20S BA40T BA43S BB18P
BC03P BC09P BC26P BC26T
BC28P BC43Q BC43R BC53T
BC60Q BC60R BC60S BC60T
BC65T CA04 CA05 CA06
HA08 JA38